

⑩ 日本国特許庁(J P)

⑪ 特許出願公表

⑫ 公表特許公報(A)

平2-500397

⑬ 公表 平成2年(1990)2月8日

⑭ Int. Cl.<sup>5</sup>  
H 01 L 31/04

識別記号

庁内整理番号

審査請求 未請求  
予備審査請求 未請求

部門(区分) 7(2)

7522-5F H 01 L 31/04

F

(全 7 頁)

⑯ 発明の名称 反射防止被膜を有する太陽電池の製造方法

⑰ 特 願 昭62-506015

⑱ 出 願 昭62(1987)7月7日

⑲ 翻訳文提出日 平1(1989)3月7日

⑳ 国際出願 PCT/US87/01622

㉑ 国際公開番号 WO89/00341

㉒ 国際公開日 平1(1989)1月12日

⑳ 発 明 者 チヤウドフリ, アラツブ・アー  
ル  
㉑ 発 明 者 ラヴィ, クラマドハティ・ヴェ  
ンカタ  
㉒ 出 願 人 モービル・ソーラー・エナージ  
ー・コーポレーション  
㉓ 代 理 人 弁理士 湯浅 恭三 外4名  
㉔ 指 定 国 AU, BE(広域特許), CH, CH(広域特許), DE, FR(広域特許), GB, GB(広域特許), IT(広域特許), JP, KR, NL, NL(広域特許), SE, SE(広域特許)  
アメリカ合衆国マサチューセッツ州02118, ウェスト・コンコー  
ド, プレザント・ストリート 35  
アメリカ合衆国カリフォルニア州94025, アサートン, フェア・オ  
ークス・レーン 89  
アメリカ合衆国マサチューセッツ州01821, ビレリカ, サバーバ  
ン・パーク・ドライブ 4, ミドルセックス・テクノロジー・セン  
ター

請 求 の 範 囲

1. ソリッドステート半導体デバイスを製造する方法において、
  - (a) 第1及び第2対抗面を有する珪素基板の供給、
  - (b) 上記第1面に隣接する上記基板中におけるP/N接合の生成、
  - (c) 上記第1面を順次に(1) 水素移植を行うのに十分長いプラズマ処理及び(2) 付加的な水素移植及びポリシラザン被膜の形成を行うのに十分長いシラン及びアンモニアプラズマ合成処理にかけること、
  - (d) 上記第1面の選択された部分が上記ポリシラザン被膜によって被覆されないように上記ポリシラザン中に所定の二次元パターンを蝕刻すること、
  - (e) 上記第2対抗面にアルミニウムの被膜を適用すること、
  - (f) 上記アルミニウム被膜のアルミニウム成分を上記珪素基板と合金化せしめるのに十分な温度に且つ十分な時間にわたって上記珪素基板を加熱すること、
  - (g) 上記第1面の上記選択された部分に導電金属被膜を適用すること、及び
  - (h) 上記導電金属及び珪素がその境界において反応し且つ結合するように上記導電金属被膜を焼結することを含むことを特徴とする方法。
2. 上記ポリシラザン被膜が段階(f)の後2.15の屈折率を有することを特徴とする請求項1の記載の方法。
3. 上記ポリシラザン被膜が、約840乃至約890オングスト

ロームの厚さを有することを特徴とする請求項1の記載の方法。

4. 上記ポリシラザン被膜が、約850オングストロームの厚さを有することを特徴とする請求項3の記載の方法。

5. 上記ポリシラザン被膜が、約840乃至約890オングストロームの厚さ及び約2.15の屈折率を有することを特徴とする請求項1の記載の方法。

6. 上記ソリッドステート半導体デバイスが光電池であることを特徴とする請求項1の記載の方法。

7. ソリッドステート半導体デバイスを製造する方法において、

- (a) 第1及び第2対抗面を有する珪素基板の供給、
- (b) 上記第1面に隣接する上記基板中における浅いP/N接合の生成、
- (c) 上記第1面を(1) 上記面において水素移植を行うためのアンモニアプラズマ及び(2) 付加的な水素移植及び上記第1面へのポリシラザン被膜の形成を行うためのシラン及びアンモニア合成プラズマにかけること、
- (d) 上記ポリシラザン被膜にホトレジスト材料の接着被膜を被覆すること、
- (e) 上記ホトレジスト被膜を所定の二次元パターンを画成するマスクを通して照射エネルギーに暴露すること、
- (f) 上記レジストの選択された部分が上記所定パターンに従って上記ポリシラザン被膜から除去されるように上記ホトレジストを化学的に現像すること、
- (g) 上記第1面の選択された部分が雰囲気から露出されるように上記ホトレジストによって被覆されていない上記ポリシラ

ザン被膜の部分を除去すること、

(h) 上記第2対抗面にアルミニウムの被膜を適用すること、  
(i) 上記アルミニウム被膜のアルミニウム成分を(1)上記珪素基板に合金化せしめるように且つ(2)上記の段階(c)において移植された水素を上記基板に実質的に十分に追い込む程十分な温度に且つ十分な時間にわたって上記珪素基板を加熱すること、

(j) 上記第1面上の上記選択部分に半田付性金属被膜を適用すること、及び

(k) 上記半田付性金属及び珪素が反応してそれらの境界に半田付性金属珪化物を形成するように上記半田付性金属被膜を焼結すること

を含むことを特徴とする方法。

8. 上記基板が、少なくとも約1.0分におたって約320度C乃至約500度Cの温度におけるアンモニアプラズマにかけられることを特徴とする請求項7の記載の方法。

9. 上記基板が、約380度Cの温度におけるアンモニアプラズマにかけられることを特徴とする請求項7の記載の方法。

10. 上記ポリシラザン被膜が、化学式 $Si_xH_yN_z$ によって表わされ、ここでx及びzは各々約1.0乃至1.8の範囲であり、yが約0.05乃至約0.30の範囲であることを特徴とする請求項7の記載の方法。

11. 上記基板が、少なくとも約1.0分にわたってアンモニアプラズマに露出され且つ少なくとも約2.8分にわたって上記アンモニア及びシランプラズマに露出されることを特徴とする請求

項7の記載の方法。

12. 上記ポリシラザン被膜が、約840乃至約890オングストロームの厚さを有することを特徴とする請求項7の記載の方法。

13. 上記ポリシラザン被膜が、段階(1)の後2.15の屈折率を有することを特徴とする請求項7の記載の方法。

14. 上記アルミニウム合金段階によって移植された水素が基板の本体に更に追い込まれることを特徴とする請求項7の記載の方法。

15. ソリッドステート半導体デバイスの製造方法において、

(a) 第1及び第2対抗面を有する珪素基板の供給、

(b) 上記第1面に隣接する上記基板中におけるP/N接合の生成、

(c) 上記第1面を順次に、(1)上記基板中に水素移植を行うのに十分長いアンモニアプラズマ、及び(2)付加的な水素移植及びポリシラザン被膜の形成を行うのに十分長いシラン及びアンモニア合成プラズマにかけること、

(d) 上記ポリシラザン被膜にホトレジスト材料の接着被膜を被覆すること、

(e) 上記ホトレジスト被膜を所定の二次元パターンを画成するマスクを通して放射エネルギーに暴露すること、

(f) 上記レジストの選択された部分が上記所定パターンに従って上記ポリシラザン被膜から除去されるように上記ホトレジストを化学的に現象すること、

(g) 上記第1面の選択された部分が雰囲気中に露出されるように上記ホトレジストによって被覆されていない上記ポリシラ

ザン被膜の部分を除去すること、

(h) 上記第2対抗面にアルミニウムの被膜を適用すること、

(i) 上記珪素基板を、上記アルミニウム被膜のアルミニウム成分を上記珪素基板と合金させしめ、(2)上記ポリシラザン被膜が窒化珪素により近くなるようにこれを濃密化し、且つ(8)移植された水素を上記基板に更に追い込むのに十分な温度に且つ十分な時間にわたって加熱すること、

(j) 上記第1面上の上記選択部分に半田付性導電金属の被膜を適用すること、及び

(k) 上記導電金属及び珪素が反応してそれらの境界において導電金属珪化物を形成するように上記導電金属を焼結することを含むことを特徴とする方法。

16. 未結合導電金属を除去するために上記導電金属層を腐蝕剤と接触せしめる段階、及び上記導電金属層の上に付加的な導電金属を被覆する段階を更に含むことを特徴とする請求項15の記載の方法。

## 明 細 書

### 反射防止被膜を有する太陽電池の製造方法

本発明は、光電池の製造に関し、より詳細には、太陽電池エネルギー変換効率を向上せしめるような珪素太陽電池の改良された製造方法に関する。

#### 先行技術

1984年6月5日発行されたアラップアールチャウデュリによる米国特許第4451989号「太陽電池の製造方法」は、窒化珪素の層が金属化のためのマスクとしてまた反射防止被膜として作用する半導体太陽電池の製造方法を開示している。類似の方法が、1987年2月3日発行のコイワイ サカエ他による米国特許第4840001号「太陽電池製造方法」に記載されている。

チャウデュリの特許は、太陽電池の製造に関する種々の工程を記載しており、これら種々の工程は、(1)珪素基板へのホスフィンの拡散による浅い接合の形成、(2)珪素基板上への「ポリシラザン」被膜の形成、(3)(a)写真平版による格子パターンの形成に用いられたホトレジストの除去、及び(b)ポリシラザンの窒化珪素( $Si_3N_4$ )により近く且つ実質的に減少した蝕刻速度を有する物質への変換を迅速に且つ効率的に達成するための制御された加熱の使用、(4)基板の背面へのアルミニウム被膜の適用、及び(5)アルミニウムを珪素基板と合金にして接着オーミックコンタクトを形成するような基板の加熱を含んでいる。

### 発明の目的及び要約

発明の主な目的は、米国特許第4451989号及び4840001号に開示の方法を改良する珪素太陽電池の新規な製造方法を提供することにある。

本発明のより詳細な目的は、半導体接合デバイスであって、窒化珪素含有被膜が、上記デバイスの片面における所定の格子状電極の選択的なめっきを可能にするマスクとしてまた反射防止被膜として作用する半導体接合デバイスを製造するための改良された方法を提供することにある。

別の目的は、約12.5乃至18.0%の総電池効率を有する多結晶質太陽電池であって、比較的高温度におけるプラズマCVD法によって形成された窒化珪素反射防止被膜を特徴とする電池の改良された製造方法を提供することにある。

本発明のより詳細な目的は、珪素太陽電池基板への水素移植を行うためのアンモニアプラズマ処理、及び水素を移植し且つ比較的高い蝕刻速度を有するポリシラザン（窒化珪素の形）の薄い被膜を形成するための更なる処理が後に続くことを含む光電池の製造方法を提供することにある。

本発明の更に別の目的は、(1)(a)水素移植を行うアンモニアプラズマ処理及び(b)付加的な水素移植を得るための且つ比較的高い蝕刻速度を有する窒化珪素被膜の形成のための合成されたシラン及びアンモニアプラズマ処理による向上された窒化珪素被膜の形成、(2)格子パターンを形成するための窒化珪素被膜の蝕刻、(3)基板の裏面のアルミニウム被膜の塗布、及び(4)アルミニウムを合金化し且つ窒化珪素被膜を濃密にするた

めの基板の加熱を含む太陽電池の改良された製造方法を提供することにある。

前記の諸目的は、珪素太陽電池の製造に適用されるその好ましい実施例において、なかんずく以下の工程を含む方法によって達成される。(1)珪素基板の前面における浅い接合の形成及びその後続く基板の前面における絶縁層（亜硫酸ガラス）の形成、(2)基板からの絶縁層の除去、(3)(a)第1に、水素移植を行うための、基板を所定の期間にわたってアンモニアプラズマ処理に処すること及び(b)付加的な水素移植を得るためのシラン及びアンモニアプラズマ処理及びポリシラザン（水素化窒化珪素）被膜の形成に基板を処することによって基板の前面上に比較的高い蝕刻速度を有する珪素及び窒素含有被膜を形成すること、(4)ポリシラザン被膜における格子電極パターンの蝕刻、(5)基板の裏面へのアルミニウム被膜の適用、(6)アルミニウムを珪素基板と合金化するための基板の加熱、及び(7)アルミニウム被膜及び基板の前面における露出された珪素への高電導半田付性金属（例えばニッケル）の接着被膜のめっき。

このアンモニア及びアンモニア/シランプラズマ処理は究極的には、水素の基板への拡散によって太陽電池の交換効率を高める効果を有している。アルミニウムを合金化するための加熱処理は、移植された水素を更に基板の中に拡散せしめる傾向にあり、これにより入射光に反応して生成された副担体の再結合を減少せしめるべく基板の高拡散長特性を変化せしめるため有益である。この合金化加熱処理はまた、ポリシラザン被膜を濃密にする傾向があるため、窒化珪素に更に近くなる。

### 図面の簡単な説明

本発明の他の特徴及び利点は、本発明の好ましい形に従って太陽電池を製造するのに含まれる工程を説明している添付図面と共に考慮されるべき以下の詳細な説明によって述べられあるいは明らかになる。図面において、幾つかの被膜及び範囲の厚さ及び深さは、図示及び説明の都合によって、それらの相対的な比率に従って正確には図示されていない。

### 発明の詳細な説明

(a) P/N接合及び窒化珪素反射防止被膜を有する珪素基板を水素移植を行うのに十分な時間にわたって所定の温度においてアンモニアプラズマ処理にかけ、及び(b)その後、この基板をシラン及びアンモニアプラズマ処理にかけて、これにより窒化珪素と思われるが $Si_xH_yN_z$ （ポリシラザン）であって $x$ 及び $z$ がそれぞれ約1.0から約1.8の範囲であり、 $y$ が約0.05から約0.30の範囲である被膜としてより正確に同定される珪素及び窒素含有層の形成を得ることによってP/N接合及び窒化珪素反射防止被膜を有する珪素基板を含む種類の珪素光太陽電池の交換効率を向上することが可能であることが判っている。付加的な水素移植は、アンモニア/シラン合成処理の間に行なわれる。

この $Si_xH_yN_z$ 被膜は、(a)珪素の有意な蝕刻なしに所定の金属化パターンの形で基板から簡単に且つ正確に蝕刻除去され、(b)電極の形成のための選択された金属めっきを可能にするためのマスクとして作用し、且つ(c)反射防止被膜として作用し得る誘電層である。より重要なことには、この2段階プ

ラズマ処理から生じる水素移植によって太陽電池の交換効率が向上する。

ここで図面について説明すると、本発明の好ましい実施例は、EFG成長P型多結晶質珪素リボンからの太陽電池の製造に関する。しかしながら、本発明は、珪素リボン又は他の方法によって生成された基板、例えば、チョクラルスキ(CZ)成長結晶から生成された基板を用いて実施され得ることを銘記すべきである。

第1工程の要求条件として、平坦リボン2の形にある予め洗浄された珪素基板は、比較的低い接合4を基板の第1側面（この後「前面」）（即ち約3000乃至約5000オングストローム単位深さの接合）を生成し、N型導電領域6を形成し、且つ珪酸ガラス8を生成するように計算されたホスフィン拡散にかけられる。本発明のこの好ましい実施例において、基板の他方の側面（「背面」）は、拡散工程の間はマスクされず、この結果、実質的に同様の深さの第2接合4A、別のN型導電領域6A、及び珪酸ガラス層8Aが基板の他方の側に生成される。この拡散は、ゲッタ不純物が蝕刻によって移動され得る所のリボンの表面におけるゲッタ不純物に対するゲッタ処理として作用する炉の徐冷工程によって停止する。

このホスフィン拡散工程は、約800度C及び100度Cの間の温度において実施され、ゲッタ処理は、リボン基板を約1.5乃至約3.0時間の期間にわたって約650度の温度に冷却することを含むのが好ましい。ゲッタ処理の間、珪素基板は酸素及び窒素（好ましくは約1:1の容積比）ガスの雰囲気暴露される

特表平2-500397 (4)

のが一般的である。

次に、基板を約25度C乃至約40度Cの温度において、例えば、 $10\text{NH}_4\text{F}$  (40%) :  $1\text{HF}$  の緩衝液に浸漬することにより珪酸塩ガラス層8及び8Aを蝕刻除去する。

次に工程において、基板は、2段階窒化珪素蒸着工程にかかる。この2段階工程の最初の段階は、基板をプラズマ反応チャンバの中におき、この基板を水素移植を行うのに十分な時間にわたって所定の温度においてアンモニアプラズマにかけられることを含む。この後、基板は、プラズマ反応チャンバの中に保持され、付加的な水素移植及び珪素上への適切な厚みのポリシラザンの塗布を行うのに十分な時間にわたって所定の温度においてアンモニア及びシランの混合プラズマにかけられる。この2段階窒化珪素蒸着工程において、水素は基板の前表面を経由して浅い接合4に移植される。

この2段階窒化珪素 (ポリシラザン) 蒸着工程は、従来の平行板電極プラズマ向上CVD装置を用いて実行されるのが好ましい。

より詳細には、この2段階ポリシラザン工程は、以下の段階を含むのが好ましい。(1) 基板の電極面への負荷、(2) 基板をチャンバの中において、真空チャンバの所定の温度への加熱、(3) チャンバの約0.2 トル以下の気圧への排気、(4) 気圧と約1~2トルに平衡にするための少なくとも約15秒にわたる所定速度による真空チャンバへのアンモニアガスの導入、(5) アンモニアプラズマを生成するための電極へのRF電力のオン切換、(6) RF電力が平衡になった後 (通常約6乃至12秒内で)、基

板内に水素の移植を行うために十分な期間にわたるアンモニアプラズマ生成の継続、(7) アンモニアガスの流れを保持しながらの真空チャンバへのシランガスの導入、及び(8) 十分な厚さのポリシラザン被膜が基板上に形成された後のRF電力とアンモニア及びシランガス流の停止。

本明細書において用いられているように、「ポリシラザン」という用語は、 $\text{Si}$ 、 $\text{N}$ 及び $\text{H}$ がそれぞれ珪素、窒素、水素であり、 $x$ 及び $y$ が各々約1.0乃至約1.3の範囲であり、 $z$ が約0.05乃至約0.80の範囲である所の化学式 $\text{Si}_x\text{H}_y\text{N}_z$ によって表わされる組成を有する水素化窒化珪素の1つの形を意味している。このポリシラザン (「窒化珪素」) 被膜10は、それがより濃密であり且つその水素含量が、それが形成される温度に応じて、約5乃至30原子パーセントにわたって変化するという点において、チャウデュリの特許に記載された蒸着方法において初期に形成されたポリシラザン被膜と異なっている。これは、 $\text{HF}$ 及び $\text{NH}_4\text{F}$ の溶液等の緩衝液蝕刻において約40乃至100 オングストローム単位/分の蝕刻速度を有し、比較的薄い層、即ち約500乃至約1500オングストロームの厚さに蒸着される。

この2段階窒化珪素蒸着法は、プラズマ反応チャンバを約320度C乃至500度Cの温度に加熱し且つ電極を好ましくは35キロヘルツ乃至450キロヘルツの範囲の周波数を有するRF電源によって付勢して行われる。300ワット乃至800ワットのRF電力がこれらの電極対の間のギャップに形成されるプラズマ放電に与えられる。この2段階工程、即ち上記の段階(6)及び

段階(7)は、アンモニア及びシランのみが反応器に導入されるだけで、約8.0乃至約20分かかって完了する。

2段階窒化珪素蒸着工程の完了に続いて、次の段階は、基板の前面を適当な方法によって、例えば、噴霧によってネガティブホトレジスト12を被覆することを含む。通常の場合、ホトレジストは、レジスト中の有機溶媒を追い出すためにベークされる。一般的に、このベッキングは、ホトレジストを80度C乃至100度Cにあるいは約30分乃至約80分加熱することにより達成される。

次にホトレジストは適当な格子パターンマスクを通して適当な放射エネルギー源に暴露させ、これによりレジストの暴露された部分が重合するようにしている。この電極パターンは一般的に、米国特許第3886036号に示されている多指パターンに類似している。次にレジストは、レジストの未暴露部分を除去する作用のある1つ又はそれ以上の適当な溶液、例えば、トルエン及び/又はプロパノールと接触し、暴露部分12Aをそのままにしておくことにより現象される。

次に、基板は、レジストが除去された領域における窒化物を蝕刻除去するべく且つまた基板の背面を洗浄するべく、 $10\text{NH}_4\text{F}$  (40%) :  $1\text{HF}$  の緩衝液等の適当な緩衝液蝕刻剤にかけられる。

次の段階は、基板を攻撃することなしにレジストを消化する反応性溶液に基板を接触せしめることにより行なわれる残りのレジストの除去である。

次に基板の背面には、揮発又は熱分解によって除去され得る

有機ベヒクルにアルミニウム粉末を含むことが好ましい所定のアルミニウム含有ペースト14の層14が被覆される。この段階の後には第2加熱段階が続く。この第2加熱段階において、基板は、ペーストの揮発又は熱分解性有機成分を除去するために及びまたペースト中のアルミニウムと珪素基板とを合金化するために約0.5~2.0分にわたって約700~800度Cの温度に加熱される。この合金段階によって、N型領域6Aを約1乃至約3ミクロンの深さを有するP+領域18に変換するべく、アルミニウム被膜を基板の背面と合金化せしめる。この同一の加熱段階は、ポリシラザン型窒化珪素を初期に蒸着されたよりも $\text{Si}_3\text{N}_4$ により近く且つ濃密に且つ更に低い蝕刻速度であって一般的には約20オングストローム単位/分以下を有する窒化珪素の形に変換する作用を有する。この加熱段階はまた、水素を更に基板の中に追い込む傾向にある。これにより、入射光に反応して生成される副産物の再結合を減らすことにより基板の高特性が改良される。

前期の加熱段階の終りにて、例えば、背面のニッケル層18がアルミニウム層14の全領域にわたって適用され且つ前面のニッケル層20が窒化珪素被膜が除去された基板の前面の領域に適用された状態で、基板の両面にニッケルをめっきすることにより、前面を暴露された珪素パターンに且つ背面をアルミニウム半田付性にするべく処理される。ニッケルは、基板の前面に残っている濃密窒化珪素被膜10Aの上に蒸着されない。ニッケル層のめっきは、種々の方法で行なわれ得る。これは、既知の無電解ニッケルめっき法、例えば、キリトパテル他による米国

特許第4321283号に記載されている種類の方法に従って達成することが好ましい。

ニッケルが適用された後、基板は、これらのニッケル層を焼結し、基板の前面のニッケル層20を隣接の珪素と反応せしめ珪化ニッケルオーミックコンタクトを形成する程十分な温度に且つ十分な時間にわたって窒素又は水素中で加熱される。基板は、約15乃至約40分にわたって約300度Cの温度に加熱されるのが好ましい。これにより、約300オングストローム単位の深さを有する珪化ニッケル層が与えられる。背面のニッケル層18は、アルミニウム層と合金を形成する。

焼結が完了した後、基板の両面から余分なニッケルを除去するためにニッケルは硝酸による蝕刻にかけられる。濃密化された窒化珪素被膜10Aは、ニッケル蝕刻液に対して非常に抵抗性があり、従って余分なニッケルが蝕刻除去される時に、下層の珪素を保護するマスクとして作用する。

この後、珪化ニッケル及びニッケル/アルミニウム合金は更に、金属化され、適当な導電接触を与える。この更なる金属化は、当技術において公知の方法の1つによると基板の両側のニッケル層にニッケルの第2層を適用することが含まれるのが好ましいが必ずしもそうすることはない。この後、即座に、1つ又はそれ以上の銅の層が基板の両面の露出ニッケルに適用され、これによりニッケル層に結合され、これによりこれらのニッケル層を酸化から保護する。この銅は、電解メッキによって適用され得る。この後、デバイスは、既知の目的のために他の既知の処理にかけられ、例えば、スズ及び半田の層が前に通

用された金属層の上に連続的に適用される。

このニッケル蝕刻によって余分なニッケル及びまた焼結段階の間に基板の背面に形成されたニッケルアルミニウム合金のある部分が除去される。ニッケル蝕刻段階の後には、基板の前面は、所定の電極格子パターン全体の広がりに沿った珪化ニッケル、及び基板の背面のアルミニウム電極層の上に位置するアルミニウム/ニッケル合金層を特徴とする。

基板の前面に残る窒化珪素は、有効な反射防止被膜として作用する。

アンモニア及びアンモニア/シランプラズマ処理が320〜500度Cの範囲において実施される時に最高の変換効率が達成されることがテストによって証明されている。テストはまた、アンモニア/シラン合成プラズマ処理が開始される前に、アンモニアプラズマ処理が1乃至15分にわたって、好ましくは1.5乃至10分にわたって実施される時に最高の効率が得られることを示している。アンモニアプラズマ処理は15分より長く実施され得るが、効率の更なる改良は生じない。

アンモニアガスは、反応器に供給しないで供給するのが好ましい。アンモニアの流速は、反応器チャンバの容積に依存するが、どの場合においても、プラズマが印加されたRF場の下で保持され且つ適当な水素移植が生じることが確実になるように十分な流速となるべきである。シランの流速は、約5:1乃至約10:1のアンモニアシラン容積流比を与えるべく保持されることが好ましい。

このアンモニア/シランプラズマ処理は、約840乃至約890

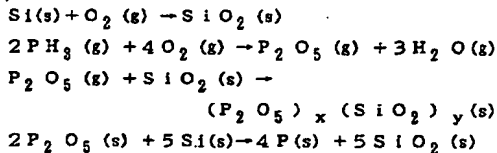
オングストロームの厚さを有するポリシラザン層を得るべく、1.0乃至約4分、好ましくは約2.5分にわたって行なわれるべきである。この範囲の厚さは、ポリシラザン層が加熱処理された後のポリシラザン層の最適反射防止特性のために要求される。濃密化された窒化珪素は、2.15の屈折率を有している。

以下は、本発明を実施する好ましいモードの詳細な例である。

#### 例

EFG法によって形成されたP型導電の珪素リボンの形にあり且つ約2乃至3オームcmの導電度を有する基板をHNO<sub>3</sub>:HF(1:1)の溶液中で約25度Cの温度において約3分にわたって蝕刻することにより洗浄する。この後、リボンを約30分の期間にわたって約900度Cの温度において酸素、窒素及び燐源(PH<sub>3</sub>等)を含む雰囲気の流れに暴露された拡散炉中に置かれる。この後、ホスフィン流が停止され、それが炉から除去された後、炉は約1.5時間の期間にわたって約650度Cの温度まで空気(酸素及び窒素)雰囲気中で冷却される。

拡散炉において、次の反応が生じる。



ここで(g)及び(s)は、それぞれ気体状態及び固体状態を示している。

(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>y</sub>は、珪酸燐ガラスである。こ

れは、緩衝HF酸液、例えば、10NH<sub>4</sub>F(40%):1HF中に、約2分の期間にわたって浸漬することによりリボンの両面から除去される。

この後、リボン基板は、従来の平行板電極プラズマ向上CVD装置のプラズマ反応チャンバ中におかれ、この基板は、反応器チャンバ中で2段階窒化珪素露着工程にかけられる。反応器チャンバは、約0.2トルの圧力レベルまで排気され、360度Cの温度に加熱されている間気体N<sub>2</sub>雰囲気中にその圧力レベルに保持される。次にアンモニアガスが反応器に供給され、約1トルの圧力を与える。反応器チャンバ中の圧力が平衡になると、RF電源がオンになり、これによりアンモニアガスにプラズマ放電が形成される。RF電源は、150キロヘルツで作動し、約580ワット平均のRF電力がプラズマに与えられるようにセットされている。次に、約10分の後且つアンモニアガスが依然として真空反応チャンバにその初期の速度でもって流れている状態でもって、シランガスが反応器に導入され、これにより約10:1のアンモニアとシランガスの容積比を与える。この平均RF電力入力力は約580ワットに保持される。付加的な約2.8分が経過した後、RF電源が切られ、ガス流が停止される。反応器チャンバが周囲圧力に回復した後、リボン基板は反応器チャンバから除去される。このリボン基板は、約850オングストローム厚さのポリシラザン被膜を有している。

この後、ネガティブホトレジストの層がリボンの前面に適用される。好ましいネガティブホトレジストは、ダイナケムの商品名で市販されている。このホトレジストは、珪素に対してシッパ

りと接着するようにするために80～90度Cの温度で約40～80分にわたって予めベークされる。このホトレジスト層には次に、例えば米国特許第388602号に示されている形状を有する電極等の多指格子電極のパターンを有するマスクが被覆される。この格子マスクには次に、約3秒にわたって紫外線が照射され、これによりホトレジスト被膜の照射部分が重合するようにしている。ホトレジストは次に、トルエン及び／又はプロパノール及び／又は他の適当な薬品に接触することにより現象される。この現象工程によって、未照射で従って未重合のレジストの部分が除去される。

レジストの現象の後、リボンは、 $\text{HF}$ 及び $\text{NH}_4\text{F}$ の溶液から成る緩衝酸化物蝕刻にかけられる。この蝕刻剤によって、レジストが除去されたリボンの前面の部分における窒化物が蝕刻除去される。この窒化珪素は、毎分約100オングストロームの蝕刻速度を有している。

この後、珪素リボン、残りのホトレジストを剥離除去するための硝酸液に約3分にわたって浸漬される。次に基板は水洗され乾燥される。

残りのレジストの除去の後、リボンの背面には、テルビネオールであることが好ましい揮発性有機ベヒクル中にアルミニウム微粒子を含むアルミニウムペーストが被覆される。このペーストは、比較的薄い層として運用される。次に基板は、アルミニウムペーストの有機成分を除去し且つ残りのアルミニウムを珪素と合金化するために約1.0分にわたって約700～800度Cの温度に赤外加熱される。この合金化段階によって、リ

ボンの背面におけるN型領域が約1～3ミクロンの深さを有するP+領域18に変換される。これによりまた、窒化珪素が濃密になり、この窒化珪素に2.15の屈折率が与えられる。

この後、珪素リボンの両面には、上記米国特許第4321288号に記載されている方法に従ってニッケルの層が被覆される。より詳細には、珪素リボンの両面には、リボンを約2～4分にわたって室温近くにおいて約2.9のpHの塩化ニッケル及び沸化アンモニウムの水浴中に浸漬することによりニッケルの層が被覆される。次にリボンは、約25分の期間にわたって窒素雰囲気中において約800度Cの温度の炉中における焼結にかけられ、これによりリボンの前面のニッケル層20が隣接の露出珪素と反応し、珪化ニッケルオーミックコンタクトを形成し、背面のニッケル層18は、その下層のアルミニウム層14と合金を形成する。リボンの前面に残っている窒化珪素にはニッケル層が蒸着されないことを銘記すべきである。

次にリボンは、 $\text{HNO}_3$ からなる蝕刻液に浸漬され、約1～2分の期間にわたってそこに保持され、これによりリボンの両面から余分なニッケルを除去する。この浴から取り出す時に、リボンの前面のニッケルは實質的に全て珪化ニッケルの形になっている。

ニッケル蝕刻剤から取り出した後、リボンは再び、超音波水洗にかけられ、これにより全ての残分が除去される。次に、初期ニッケルメッキに対して上記で述べられた方法に従って第2ニッケルメッキ組成がリボンの両面の金属化された部分に適用される。

この第2ニッケルメッキ段階が完了した後できるだけすぐに、無電解銅層がリボンの2つの面の金属化された部分に適用される。この後、リボンの両面の金属化された部分への銅の第2層の電解付着が続く。次にリボンを電解銅浴中に浸漬することにより各銅層の上に銅の層が電解的に付着される。

この後、完成された電池が、82%の銅、38%の鉛及び2%の錫を含む半田浴中に浸漬され、これにより半田層を銅被膜の上に適用する。

EFG成長リボンから上記の実施例に従って作成された太陽電池は、一般的に12.5%乃至16%の範囲の変換効率を示すことが判っている。完成されたデバイスの前面に残っている窒化珪素は、有効な反射防止被膜として作用する。

これまで述べてきたように、(1) 浅い接合を形成するためのホスフィン拡散にゲッタ目的のための炉冷却を加えたものを含む高性能接合形成技術、及び(2) 低コスト金属化技術の利点を組み合わせるためには、電池の性能を落とすことなく選択的めっきを行うためのマスクとして作用することができる誘電体が必要となる。プラズマ蒸着窒化珪素はこの要求条件に合致し、また非常に有効な反射防止被膜であるという付加的な利点を提供し、この被膜を形成し且つアルミニウムを合金にする方法によって、高拡散長さ特性が都合よく変化する。この金属化段階によって与えられる加熱処理がないと、高拡散長さの改良が認められない。本発明は、窒化珪素被膜を濃密にするのに別の加熱処理が必要でないという付加的な利点を提供する。

本発明は、米国特許第4451969号に記載された方法の多数の

利点、即ち、例えば、珪素を沸化酸化物汚染A/R被膜に変換する化学汚染によって反射防止被膜が形成される時にあるいは熱窒化（直接熱窒化物被膜の形成については米国特許第4286985号参照）によって窒化珪素反射防止被膜が形成される時に、窒化珪素被膜が、濃くドーブされた、即ち、存在するままの高電導度N+珪素の変換によって形成されるのではなく蒸着されるという利点を保持している。

勿論、本発明によって提供される方法は、EFG基板からの太陽電池の製造に限定されるものではない。斯くして、例えば、CZ成長プールから誘導されたあるいはEFG以外の方法によって溶融物から成長した珪素基板を用いることにより、本発明に従って比較的高い効率の太陽電池を形成することができる。また、本発明はリボンではなくあるいは平坦ではない珪素基板、例えば、珪素の円形片、又は弧状又は多角形断面形状を有する形の珪素基板に適用され得る。

本明細書に記載されている方法の段階は、他の種類の半導体デバイスの製造に用いることができる。

更に明白な修正は、後接合4A及びN型領域6Aの形成を防止するために、拡散接合形成段階の間基板の背面をマスクすることにある。斯かる場合、18に示されるP+領域は、アルミニウム層14が珪素基板に合金化される時に依然として生成される。

格子電極パターンを形成するためのポリシラザン被膜の蝕刻は、写真平版法なしに、例えば、プラズマはレーザー蝕刻技術を用いることにより達成され得ることも了解される。

更に別の変化が、本発明の原理から逸脱することなく、例え

